Aus der Reichsanstalt für das deutsche Bäderwesen.
Direktor: Prof. Dr. Vogt.

Beitrag zur Humifikation der Moore.

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades in der Medizin
bei der Hohen Medizinischen Fakultät der
Schlesischen Friedrich - Wilhelms - Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Hans-Werner Kopetzki.

Breslau 1939

Buchdruckerei und Verlag Eugen Jakubik, Breslau 10, Wörtherstrasse 6

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität Breslau.

Referent: Prof. Dr. Vogt.
Dekan: Prof. Dr. Gutzeit.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0017

Die Heilwirkung der Moorbäder ist zunächst reine Erfahrungstatsache. Über Zusammenhänge dieser Wirkungen mit der Zusammensetzung des Moores ist noch kaum sicheres bekannt. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, die wirksamen Bestandteile des Moores zu suchen. Hierbei wurde aber stets nur irgend einer oder einige wenige der zahllosen Moorbestandteile herausgegriffen, meist Stoffe, die nur in geringer Menge vorhanden waren und als Träger der Wirksamkeit angesprochen wurden, während die große Hauptmasse gänzlich unberücksichtigt blieb. So hat man flüchtige Säuren (Lehmann, Ludwig), Ferrosulfat und freie Schwefelsäure (Cartelieri, Ludwig) adstringierende Eisen- und Aluminiumsalze und organische Adstringentia (Kobert), Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen (Kreußler), östrogene Stoffe (Aschheim, Wehefritz), u. a. m. herangezogen.

Mag nun dieses oder jenes eine Rolle bei den Heilwirkungen spielen, hat sich doch in der Balneologie überhaupt immermehr die Überzeugung durchgerungen, daß hier überall nicht ein einzelner wirksamer Bestandteil ausschlaggebend ist, sondern auf dem ganzen Komplex beruht, der eine untrennbare Einheit bildet und sich aus zahlreichen Einzelfaktoren zusammensetzt. So hat auch eine Reihe von Untersuchungen immer wieder ergeben, daß z. B. die Wirkung eines Mineralmoores nicht mit der irgend welcher seiner Bestandteile identisch ist, selbst da, wo typische wirksame Einzelbestandteile vorhanden sind, wie z. B. bei Eisenquellen u. a. Es greifen hier eben zahlreiche Einzelfaktoren ineinander, deren Analyse oft nicht einfach ist.

Beim Moor macht nun schon die erste Voraussetzung einer solchen Analyse, die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung große Schwierigkeiten. Auch ausführliche ältere Analysen sind hier meist gänzlich unbrauchbar. Sie geben uns zwar die Elemente genau wieder und wir können uns hieraus ein Bild über den mineralischen Anteil machen, über den Aufbau des organischen Teils jedoch geben sie meist so gut wie überhaupt keinen Aufschluß.

Nun ist aber doch Moor bzw. Torf, — unter einem Moor verstehen wir ein Gelände, das mit Torf oder Moorerde bedeckt ist —, aus dem Verwitterungsprozeß von Pflanzen hervorgehender Humus, der demgemäß hauptsächlich aus organischer Substanz

besteht. Moorerde ist dagegen ein Gemisch von Humus mit organischen Stoffen, in den meisten Fällen Sand oder Ton. Die Verwitterungsprodukte werden also als Torfe oder Moorerden bezeichnet und die Stätten, auf denen sie sich bilden, als Torfmoore.

Die Entstehung von Torfmooren ist in der Regel nur auf nassem, dauernd durchfeuchtetem, oder völlig unter Wasser stehendem Boden möglich. Voraussetzung für die Humusbildung ist eine möglichst starke Beschränkung der Sauerstoffzufuhr. Diese Bedingung ist an Stellen geringer Wasserbewegung gegeben, oder wenn das Wasser selbst sauerstoffrei ist. Das ist der Fall in becken-, rinnen- und wannenartigen Einsenkungen, besonders Flußtälern, Niederungen, in der Umgebung großer Seen, sowie in den Meeresküstengebieten. Die Bildung von Humus erfolgt hier aus einer an Ort und Stelle gewachsenen Vegetation. Ferner kann sich Humus direkt aus stehenden Gewässern, also aus Seen bilden, indem lebende und verweste Pflanzen nach und nach das ganze Seebecken ausfüllen. Je nach der Art der Entstehung und nach dem Nährstoffreichtum des die Moorvegetation ernährenden Wassers und dem davon abhängenden Charakter der torfbildenden Pflanzen, unterscheiden wir die Moore in Hochmoore, Waldmoore und Flachmoore. Flachmoore bilden sich dort, wo nährstoffreiches Wasser den Pflanzen zur Verfügung steht. Hochmoore bilden sich dann, wenn die Moore soweit in die Höhe wachsen, daß den Pflanzen nicht mehr das Grundwasser, sondern nur das nährstofffreie Niederschlagwasser zur Verfügung steht. Davon abhängig ist die Pflanzendecke, die für Flach- wie für Hochmoore charakteristisch ist. Flachmoore sind Moore, deren Oberfläche nur wenig über dem Grundwasserspiegel liegt. Die sie bildenden Pflanzen sind vor allem Sumpfpflanzen und Braunmoosarten. Waldmoore sind Moore, die durch Versumpfung von Waldgegenden entstehen, oder auch als weiteres Stadium der Flachmoore. Hochmoore sind solche, die eine mehr oder weniger gewölbte Oberfläche haben und durch Überwiegen von Weißmoosen charakterisiert sind. Sehr häufig bilden sich Moore an Quellaustritten durch die ständige Feuchterhaltung der Umgebung. Diese Moore werden als Quellmoore bezeichnet. In ebenen Gebieten entstehen so kegel- oder glockenförmige Moore. Entspringen die Quellen an Abhängen, so ziehen sich die hier entstehenden Quellmoore oft große Strecken am Hange hinab. Solche Moore werden als Hangmoore bezeichnet. Die meisten Quellmoore unterscheiden sich nicht von den gewöhnlichen Flachmooren, da sie von gewöhnlichem, an mineralischen gelösten Stoffen armen Grundwasser gebildet werden. Sind die Quellen aber Mineralquellen, so entstehen Mineralmoore. Diese zeichnen sich durch ihren besonderen Reichtum an Salzen und durch die besondere Art der Umsetzungen beim Reifeprozeß aus. Je nach dem Vorherrschen werden unterschieden: Eisenmoore,

mit besonderem Reichtum an Eisensulfat, salinische Moore, mit vorwiegend schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden und Schwefelmoore mit Überwiegen von freiem Schwefel, Sulfiden und Schwefelwasserstoff. Die meisten Mineralmoore gehören zur Gruppe der Flach- oder Waldmoore, da es sich bei ihnen um nährstoffreiche Lösungen handelt.

Jedes Moorlager befindet sich im Zustande fortschreitender Zersetzung der organischen Substanz, wobei die Zersetzung in den tiefsten Lagen, d. h. mit dem höheren Alter des Moores am stärksten ist. Das kann man oft schon mit dem bloßen Auge feststellen. Durch mikroskopische Untersuchungen (Rosenberg, Potoni, Benade) wird dies bestätigt. Man kann in vielen Mooren die noch nicht zersetzten Formelemente der Pflanzen in den oberen Schichten, von einer zersetzten, strukturlosen, braunen Masse in tieferen Lagen unterscheiden. Substanzen, die in dieser braunen Masse enthalten sind und zum größten Teil in Wasser unlöslich sind, z. T. aber auch löslich sind, bezeichnet man als Huminstoffe. Zum Teil haben diese Säurecharakter (Huminsäuren). Diese Huminstoffe stellen demnach eigentlich die typischen Bestandteile dar, welche die Moore als solche kennzeichnen. Über das Vorkommen von Huminsäuren im Moor ist in der Literatur viel geschrieben und gestritten worden. (M. Winkel, A. Baumann und E. Gully) nehmen an, daß es sogenannte Humussäuren im Moor überhaupt nicht gibt. Dagegen wenden sich R. Kobert und L. Triller, die sich auf Veröffentlichungen anderer Arbeiten stützend, für die Existenz von Humussäuren einsetzen. Die Huminsäuren sind Kolloide, die zum größten Teil aus einer Substanz bestehen, die sich elektrolytisch wie eine drei- oder vierbasische Säure verhält, (Oden), wenn sie auch keine entsprechenden Salze zu bilden vermag. Heute ist wohl die Ansicht über das Vorkommen von Humussäuren in kolloidalem Zustand im Moor allgemein anerkant. Sven Odèn, der viel auf diesem Gebiet gearbeitet hat, gibt für Huminsäuren folgende Definition: Huminstoffe stellen amorphe, hell- bis dunkelbraun gefärbte Bildungen mit einer ungeklärten Struktur dar, welche in der Natur bei Zersetzung des Pflanzenmaterials entstehen, in Benzol unlöslich sind und eine deutlich ausgeprägte Verwandschaft mit dem Wasser, in welchem sie sich lösen, oder mindestens stark aufquellen, zu erkennen geben. Er unterscheidet zwischen Huminsäuren, Fulvosäuren, Hymatomelansäuren bzw. Humussäuren und Humuskohle oder Humin, wobei Humussäuren die Hauptmasse der Huminsäuren des Torfes bilden. Auch über die Entstehung der Huminsäuren ist lange gestritten worden. Heute aber ist wohl die Theorie der Entstehung der Huminsäuren aus Lignin, die Fr. Fischer und H. Schwader in ihrer Lignintheorie vertreten, allgemein anerkannt. Diese nehmen an, daß alle Kohlehydrate, von den Hexosen bis einschließlich zur Zellulose, bedeutend schneller zerstört werden als

Lignin. Deswegen sinkt auch im Laufe der Zeit in den pflanzlichen Ablagerungen der Zellulosegehalt, während der Ligningehalt steigt. Das ist durch mehrfache Versuche bewiesen. Lignin beginnt sich dann in amorphe braune Substanzen, die Huminsäuren umzuwandeln und damit sinkt allmählich der Ligningehalt in den Pflanzenablagerungen. Mit diesem Prozeß, sowie der Ansammlung von Harzen und Fetten schließt das Stadium der Torfmoorbildung ab. Nun ist aber nicht einfach restlos alles in Huminstoffe verwandelt, sondern daneben finden sich noch alle jene Stoffe, welche am Aufbau der der Moorbildung zugrunde liegenden Pflanzen beteiligt waren. So finden sich in reichlicher Menge vor allem Gerüstsubstanzen, wie Lignin, Zellulose, aber auch Eiweißstoffe, Fette und Harze, Kohlehydrate u. a. m.

Es ist nicht möglich, bei einer Analyse alle hierher gehörenden chemischen Stoffe zu erfassen. So müssen wir uns damit begnügen, wenigstens die großen Stoffgruppen zu erfassen, wie es in neuerer Zeit von Benade und Souci versucht wird. Nur so erhalten wir ein Bild über die chemische Gesamtstruktur eines Moores. Vor allem erfassen wir auf diese Weise alle die Stoffe, welche an seiner Zusammensetzung einen wesentlichen Anteil nehmen. Als solche Hauptbestandteile im Aufbau eines Moores können wir etwa folgende ansehen:

Zellulosen und Hemizellulosen
Lignin
wasserlösliche Kohlehydrate (Zucker und Eiweißstoffe)
lipoidlösliche Stoffe — Bitumen (Wachse, Harze, Fette, Farbstoffe)
Huminsäuren und Humine.

Die Bitumina des Torfes entstehen nach Stadnikoff aus Wachsen, Fetten und Harzen der torfbildenden Pflanzen. Mit Ausnahme dieser Fette, Wachse und Harze und von Lignin erleiden im Torfmoor alle in den abgestorbenen Organismen enthaltenden Stoffe einen Zersetzungsprozeß, der zur Bildung von Gasen und leichtlöslichen Substanzen führt, die daher durch Wasser fortgewaschen werden. Lingin geht hierbei ohne merkliche Verluste in Huminsäuren über, aus den Fetten entstehen durch Hydrolyse Säuren, während die Wachse und Harze lange Zeit unverändert bleiben. Daher ist die Zunahme des Prozentgehaltes an Wachsen, Fettsäuren und Harzen mit fortschreitender Zersetzung der pflanzlichen Substanz erklärlich. Tatsächlich wächst der Prozentgehalt des Bitumen mit zunehmender Lagertiefe, was in verschiedenen Versuchen bestätigt wurde.

Analysengang.

Bei der Analyse wurde folgender Untersuchungsgang eingeschlagen:

Das Moor wurde zunächst getrocknet und dann durch Extraktion mit Äther der Gehalt an Bitumen bestimmt. Nach Aufschluß mit überkonzentrierter HCl, wurden im Filtrat die wasserlöslichen Stoffe, Glukose, Zellulose und Pentosane und im Rückstand die Summe Lignin + Huminsäuren bestimmt. Danach wurde die Huminsäure nach der oxydimetrischen Methode bestimmt und aus der Differenz Lignin + Huminsäuren — Huminsäuren der Ligningehalt errechnet. Zu meinen Untersuchungen standen mir folgende Arbeitsmethoden zur Verfügung:

Feuchtigkeitsbestimmung.

Versuchsmethode:

Genauestens auf der Analysenwaage abgewogene Mengen Moor wurden im Exsikator im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und alle 24 Stunden das Gewicht kontrolliert. Erst nach 144 Stunden konnte Gewichtskonstanz festgestellt werden.

Wegen der Langwierigkeit dieser Methode wurde diese verlassen und zur Trocknung im Trockenschrank bei 105 ° übergegangen. Hierbei konnte bereits nach 5 Stunden Gewichtskonstanz festgestellt werden. Beim Flinsberger Moor ergab z. B. die Trocknung im Vakuum über Schwefelsäure einen Wassergehalt von 58,11 % und die Trocknung im Trockenschrank bei 105° einen Wassergehalt von 52,88 %.

Der Unterschied von 5 % zwischen den beiden Untersuchungswerten beruht darauf, daß das Moor in der Zeit zwischen beiden Trockenmethoden ausgebreitet im geheizten Raum gelagert hatte.

Bitumenbestimmung.

Hier, wie bei allen weiteren Versuchen wurden immer zwei bis drei Parallelbestimmungen gemacht und daraus die Mittelwerte genommen.

Versuchsmethode.

Genauestens auf der Analysenwaage abgewogene Mengen Substanz wurden im Soxlethapparat mit Äther extrahiert. Der Äther wurde dabei dauernd im Sieden gehalten, destillierte über und wurde durch einen Rückflußkühler kondensiert, so daß die Hülse mit dem Moor dauernd durch den Äther ausgewaschen wurde. Darauf floß der extrakthaltige Äther wieder in den Kolben zurück und derselbe Vorgang begann von neuem. Nun wurde erstens, an den bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Hülsen und zweitens nach Überdestillation des Äthers und Trocknung der Kolben, die Gewichtszunahme jener, sowie die der vor dem Versuche tarierten Kolben bestimmt. Die übereinstimmenden Werte geben den Bitumengehalt an.

Ligninbestimmung.

Bestimmung von Willstätter, nach der Methode von Heuser und Skiöldebrand.

Eine bestimmte Menge, aufs feinste zerkleinerte, entharzte und entfettete Substanz werden bei 105° im Trockenschrank getrocknet und in einem gut verschließbaren Pulverglas mit etwa dem zehnfachen Volumen HCl von der Dichte 1,212 zusammengemischt und 12 Stunden am besten über Nacht stehen gelassen. Bei Einhaltung aller Bedingungen ist nach 12 Stunden alle Zellulose gelöst. Ob dies der Fall ist, wird festgestellt, indem man eine Probe der Masse stark mit Wasser verdünnt, filtriert, sorgfältig auswäscht und sodann nochmals der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure während mehrerer Stunden aussetzt. Das neutralisierte Filtrat dieser Probe darf kein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung zeigen. Nach Beendigung der Verzuckerung verdünnt man das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser auf sein zehnfaches Volumen, indem man es quantitativ aus dem Pulverglas in ein Becherglas herüberspült und über Nacht absetzen läßt. Dann filtriert man das Lignin über einem Glasfiltertiegel ab, wäscht mit heißem und kaltem Wasser aus, trocknet und wägt. Der Rückstand im Tiegel enthält neben anorganischen Substanzen nur Lignin + Huminsäuren. Zellulose und Pentosane befinden sich im Filtrat.

Zellulosebestimmung.

Versuchsmethode:

Die Zellulose, die durch die überkonzentrierte Salzsäure in Glukose überführt ist, wird mit der Glukosebestimmung nach Fehling bestimmt.

Zu diesem Zwecke wird das aus der Ligninbestimmung erhaltene Filtrat bei Zimmertemperatur und einer Badtemperatur von 30° im Vakuum auf 100 ccm seines Volumens eingedampft, quantitativ in einen 200 ccm-Meßkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt. Von der Zuckerlösung werden je 5 ccm abpippetiert und nach Neutralisation mit Natronlauge, mit wechselnden Mengen Fehlingscher Lösung versetzt und drei Minuten im Wasserbade erhitzt. Dann wird nach der Tüpfelmethode auf Filtrierpapier mit Ferrocyankali-Essigsäure geprüft. Bei Anwesenheit von noch nicht reduzierter Fehlingscher Lösung bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Tropfen ein rotbrauner Ring von Ferrocyankupfer. Während im vorliegenden Falle bei Verbrauch von 1,15 ccm Fehling alles Kupfer gebunden war, konnte bei 1,25 ccm Fehling noch überschüssiges Kupfer nachgewiesen werden. Es wurden demnach 1,2 ccm Fehling verbraucht. Aus der Formel, (im vorliegenden Falle), 210:1 = 48:× errechnet sich der Glukosegehalt

und durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9, (nach A. Kiesel und N. Semiganowski), der Zellulosegehalt.

Pentosanbestimmung.

(Nach der Methode von Krüger-Tollens-Kröber).

Versuchsmethode:

100 ccm der Zuckerlösung werden mit 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,06) in einem 200—300 ccm fassenden Rundkolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, (zur Aufnahme des Scheidetrichters und des Liebigschen Kühlers), in einem Bade von Rose's Metall erhitzt, bis in 10 Minuten 30 ccm überdestilliert sind. Alsdann werden durch den Scheidetrichter 30 ccm HCl (1,06) in den Kolben gegeben und wiederum 30 ccm in 10 Minuten abdestilliert. Das wird so oft wiederholt, bis im ganzen etwa 400 ccm Destillat erhalten sind und kein Furfurol mehr überdestilliert. (Prüfung mit Anilinacetatpapier.) Danach wird dem gesammelten Destillat soviel reines Phloroglucin in HCl (1,06) gelöst, zugegeben, als mit dem doppelten Gewichte des zu erwartenden Furfurols übereinstimmt und gut gemischt. Nach einigen Stunden wird auf Anilinacetatpapier nach der Tüpfelmethode untersucht, ob alles Furfurol gebunden ist. Ist das nicht der Fall, so wird noch etwas Phloroglucin in HCl gelöst zugegeben, bis alles Furfurol nach einigen weiteren Stunden gebunden ist. Dann wird mit HCl (1,06) auf 400 ccm aufgefüllt. Am nächsten Tage wird durch einen, mit verdünnter HCl, dann mit Wasser ausgewaschenen, getrockneten und geglühten Glasfiltertiegel, unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe filtriert, der Niederschlag mit 150 ccm Wasser gewaschen, in der Weise, daß das zuletzt abfließende Wasser neutral reagiert, worauf der Tiegel nebst Inhalt während 4 Stunden im Wassertrockenschrank bei ungefähr 98 Grad getrocknet, im Exsikator abgekühlt und dann gewogen wird. Nach Abzug des Gewichtes des Tiegels, wird das Gewicht des Furfurolphloroglucids erhalten. Aus der gefundenen Menge Phloroglucid wird aus der Kröber'schen Tabelle die Menge Pentosane gefunden.

Huminsäurebestimmung.

Versuchsmethode:

Die Huminsäuren wurden in Anlehnung an die oxydimetrische Methode von Aschmann und Faver mit n/10 Kaliumpermanganat bestimmt. Zunächst wurde die Permanganatlösung, deren Titer vorher bestimmt worden war, gegen acidum huminicum (Merck) eingestellt. Zu diesem Zwecke wurden mehrere, genauestens auf der Analysenwaage abgewogene Proben von 1/100 g acidum huminicum (Merck) in einem Kolben mit 2 ccm Natronlauge versetzt und auf der Schüttelmaschine 15 Minuten geschüttelt. Darauf wurden 20 ccm aqua dest. zugesetzt. Dann wurde durch

Zentrifugieren der Bodensatz von der Flüssigkeit getrennt, die überstehende, dunkle und klare Flüssigkeit vorsichtig abgehebert und zur Bestimmung verwandt. 10 ccm dieser natronalkalischen Lösung wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm n/10 $KMnO_4$ versetzt, hierauf mit dem Meßzylinder soviel Wasser zugegeben, daß die Lösung in Bezug auf $KMnO_4$ n/50 ist (also im vorliegendem Falle 190 ccm), der Kolben mit einem Trichter bedeckt und die Lösung genau 10 Minuten im leichten Sieden erhalten. Hierauf wurden 50 ccm Oxalsäure und ca. 20 ccm Schwefelsäure (1:3) zugesetzt und solange erwärmt, bis der abgeschiedene Braunstein vollkommen gelöst ist, was längstens 10 Minuten erfordert. Nunmehr wurde die überschüssige Oxalsäure mit n/10 $KMnO_4$ zurücktitriert, wobei man die Pergamanatlösung in raschem Tempo (in der Sekunde 2 Tropfen), zufließen läßt, bis die violette Farbe ungefähr 10 Sekunden bestehen bleibt. An der Bürette kann man die verbrauchten ccm der Permanganatlösung ablesen. Daraus wurde errechnet, daß im vorliegenden Falle 1 mg acidum huminicum (Merck) 0,9569 ccm n/10 $KMnO_4$ entsprechen.

Bei den Moorproben wurde nach demselben Verfahren untersucht, nur daß hier Proben von 1/10 g mit 20 ccm Natronlauge versetzt wurden, 200 ccm aqua dest. zugesetzt wurden und je 25 ccm zur Bestimmung verwandt wurden. Aus dem jeweiligen Verbrauch des Permanganats und dem gefundenen Permanganatwert für 1 ccm acidum huminicum (Merck), konnte der Huminsäuregehalt der Proben errechnet werden. Durch Abzug des Huminsäurewertes von der Summe Lignin + Huminsäure wurde dann der endgültige Ligninwert errechnet. (In den Ligninwerten sind allerdings die anorganischen Substanzen mit enthalten.)

Analyse des Moores von Bad Flinsberg.

Die Untersuchungen ergaben folgende Resultate: Es enthalten danach in % der Trockensubstanz:

Lager:

Bitumen (Wachse, Harze, Fette, Farbstoffe	7,52 %
Zucker	8,5 „
Zellulose	7,65 „
Pentosane	0,77 „
Lignin + (anorg. Substanzen)	34,48 „
Gesamt-Huminsäuren	34,91 „

Zum Vergleich sei hier die von Dr. Benade vorliegende Kurzanalyse der Badprobe angeführt. Es enthalten danach in % der Trockensubstanz:

Badprobe.

Bitumen	12,32 %
Gesamt-Huminsäuren	37,20 „
organische Restsubstanz	40,25 „

Der Unterschied in den Bitumenwerten liegt wahrscheinlich an dem Arbeiten mit verschiedenen Extraktionsmitteln. Der Äther ist wahrscheinlich nicht imstande alle Bitumina restlos zu extrahieren. Stadnikoff gibt z. B. auch an, daß die Löslichkeit der Bitumina in Benzol und Benzin eine verschiedene ist. Die Werte zwischen den verglichenen Proben stimmen sonst gut überein, wenn man vor allem berücksichtigt, daß hier eine Lagerprobe mit einer Badprobe verglichen ist. Die Huminsäurewerte differieren nur um rund 2 %. Aus den Werten ist ersichtlich, daß das Moor reich an Bitumen ist, was dem einleitend Gesagten entspricht, daß die Bitumina bei zunehmender Zersetzung lange unverändert bleiben und daher der Gehalt an Bitumina bei stärkerer Zersetzung eines Moores groß ist. Der chemische Zersetzungsgrad des Moores ist gut. Einen Anhalt dafür gibt der Gehalt an Kohlehydraten (Hemizellulosen und Zellulosen). Dieser nimmt bei zunehmender Zersetzung ab. Er ist im vorliegenden Falle ein mittlerer. Der Humifizierungsgrad des Moores liegt über der Norm, denn im allgemeinen findet man Huminsäurewerte um 30 %. Dies geht auch aus dem Vergleich mit den unten mitgeteilten Werten in verschiedenen Tiefen hervor. Doch ist mit einer einzigen Analyse die Zusammensetzung eines Moores nicht restlos geklärt, vielmehr handelt es sich hierbei um Durchschnittswerte. Lokal können hiervon große Abweichungen auftreten. Ich habe schon betont, daß der Umwandlungsprozeß im Moor meist nicht abgeschlossen ist, Proben von verschiedenem Alter werden also oft verschiedene Zusammensetzung, vor allem verschiedenen Zersetzungsgrad zeigen. Entsprechend dem Pflanzenwachstum von unten nach oben liegen nun die ältesten Teile unten, die jüngsten oben. Oft geht das Moor ohne scharfe Grenze in die lebende Pflanzendecke über.

Am Landecker und Warmbrunner Moor untersuchte ich daher die in der Arbeit besonders interessierende Frage der Humifizierung eines Moores in verschiedenen Tiefenlagen. Es wurden zu diesem Zwecke drei Proben aus verschiedenen Tiefenlagen untersucht.. Die erste von der Mooroberfläche, die zweite aus einer Tiefe von $^1/_2$—$^3/_4$ m und die dritte aus 1—$1^1/_4$ m Tiefe. Schon mit bloßem Auge konnte man den verschiedenen Zersetzungsgrad der einzelnen Proben erkennen. Die oberste Schicht enthielt einen stark mit Pflanzenteilen durchsetzten Torf, bei der zweiten Schicht traten die Pflanzenteile mehr zurück, und die dritte Schicht bestand aus einem stark zersetzten braunschwarzen Torf, fast ohne sichtbare Beimengung von pflanzlichen Substanzen. Der Versuch, das getrocknete, nicht entharzte Moor unmittelbar zur Huminsäurebestimmung zu verwenden, scheiterte daran, daß die Lösung sich nicht entfärbte und bei der zur Huminsäurebestimmung angewandten Titrationsmethode der Farbumschlag daher nicht zu

sehen war. Deshalb mußte auch hier der schon vorher angewandte Analysengang befolgt werden.

Das Moor von den Moorwiesen bei Mohrau, unweit Seitenberg, das zur Zeit der Untersuchungen in Bad Landeck zu Bädern Verwendung fand, ist ein Flachmoor (Wiesenmoor), das sich in einer Senke gebildet hat.

Folgende Huminsäurewerte wurden gefunden:

Probe:	Tiefe:	Huminsäuren:
Probe 1:	Oberfläche	22,37 %
„ 2:	1/2—3/4 m	29,31 „
„ 3:	1—1 1/4 m	33,16 „

Das Warmbrunner Moor, das zur Zeit der Untersuchungen zur Badbereitung abgebaut wurde, ist ein Plateaumoor, das sich in einer feuchten Senke gebildet hat. Die das Moor bildenden Pflanzen sind vor allem Moosarten, Wollgräser und Heidekraut. Man kann das Moor als Gebirgshochmoor bezeichnen, da diese eine mit Flachmoorbildnern gemischte Vegetation haben.

Folgende Huminsäurewerte wurden gefunden:

Probe:	Tiefe:	Huminsäuren:
Probe 1:	Oberfläche	19,83 %
„ 2:	1/2—3/4 m	30,52 „
„ 3:	1—1 1/4 m	36,65 „

Bei einem Vergleich der gefundenen Huminsäurewerte, mit den von Dr. Benade in seinen Kurzanalysen der Badproben angegebenen Werten ergibt sich, daß jeweilig die Werte für die mittlere Schicht, den von Dr. Benade gefundenen Werten am nahesten kommen. Beim Landecker Moor differiert dieser Wert, dem von Dr. Benade gefundenen gegenüber um 1,41 % und beim Warmbrunner Moor um nur 0,58 %. Der Unterschied in den Huminsäurewerten zwischen der obersten Schicht und der tiefsten Schicht beträgt beim Landecker Moor 10,79 %, beim Warmbrunner Moor 16,82 %. Der schon mit bloßem Auge festgestellte stärkere Humifizierungsgrad eines Moores mit zunehmender Lagertiefe ist aus den Differenzen dieser Werte klar ersichtlich. Weiterhin ist daraus ersichtlich, daß die Humifizierung mit zunehmender Lagertiefe beim Warmbrunner Moor stärker ist als beim Landecker Moor. Der Humifizierungsgrad der beiden Moore in ihren tiefsten Schichten liegt über der Norm. Diese wird, wie schon erwähnt, zu 30 % Huminsäuren angenommen. Beide Moore zeigen im Prinzip das gleiche. Mit zunehmender Tiefe steigt der Gehalt an Huminsäuren und damit der Zersetzungsgrad des Moores beträchtlich an. Die obersten Schichten können wir als schwach humifiziert betrachten, die tiefsten als stark humifiziert und damit erhalten wir eine Skala,

mit welcher wir Werte unbekannter Herkunft, etwa von einer badefertigen Probe, wie beim Flinsberger Moor vergleichen und diese bewerten können. Auch auf diesem Wege kommen wir bei dem oben untersuchten Flinsberger Moor zu dem Schluß, daß es sich um ein stark zersetztes Moor handeln muß. Inwieweit können wir aber aus solchen Analysen etwas über den therapeutischen Wert des untersuchten Moores aussagen? Das muß für uns ja der Zweck einer Mooranalyse sein. Auf die Unsicherheit irgendwelche Stoffe auf Grund spezifischer chemischer Einwirkungen als Träger der Wirksamkeit anzusprechen, habe ich einleitend bereits zur genüge hingewiesen. Stichhaltige Beweise für solche Wirkungen sind bisher noch von keiner Seite erbracht worden. So hat sich immer mehr die Anschauung durchgerungen, daß an den therapeutischen Wirkungen der Moorbäder neben chemischen auch physikalische und physikalisch-chemische (Schade) Faktoren maßgeblich mitbeteiligt sind, (Cartellieri, Helmkampff, Kionka), vielleicht sogar die Hauptrolle spielen. (Jakob, Loewe, Schade, Benade, Zörkendörfer).

Die wichtigste physikalische Wirkung des Moorbreies beruht wie die aller Breiarten auf seinem schlechten Wärmeleitvermögen. Diese Eigenschaft wurde schon von Helmkampff auf den großen Gehalt an suspendierten Partikelchen, insbesondere Holzfaserteilchen zurückgeführt, was auch durch verschiedene Versuche bestätigt wurde. (Lamb und Wilson, Kionka u. a.) Cartellieri stellte fest, daß Moorbrei Wärme viel langsamer annimmt als Wasser, sie aber auch entsprechend schwerer abgibt. Da die Wärmeleitung also im wesentlichen von der Art und Menge der suspendierten Partikelchen abhängt, ergibt sich daraus, daß die Abkühlung um so langsamer erfolgt, je konsistenter der Moorbrei ist. Eine große Reihe von Versuchen bestätigt diese Annahme. (Schade, Benade, Stark u. a.) In Versuchen von Stark z. B. hatte Wasser in 20 Minuten seine Temperatur um 75 Grad erhöht, Moorbrei in der gleichen Zeit um 9,5 Grad. Bei seinen Abkühlungsversuchen hatte Wasser in einer Stunde 20 Grad, der Moorbrei nur 9 Grad eingebüßt. Den vergleichsweisen Abkühlungsverlauf von Wasser, Fango und Moor, der am vorteilhaftesten nach der Kugelmethode bestimmt wird, veranschaulicht sehr eindrucksvoll eine graphische Darstellung nach Souci. (Der Balneologe 4. 1937.)

Daß bei Moorbrei tatsächlich die schlechte Wärmeleitung die Ursache für die langsame Abkühlung des Moores ist, zeigen Versuche, in denen im Moorbrei die Temperatur bei der Abkühlung innen und an den Außenwänden der Gefäße verglichen wurde. Helmkampff gibt an, daß ein Moorbad von gewöhnlicher Dichte von 30 Grad R. in Elster bei 15 Grad Lufttemperatur, nach 30 Minuten in seiner Mitte noch keine Verminderung seiner Anfangs-

wärme zeigte, während in der gleichen Zeit ein gleichtemperiertes Wannenbad um 2 Grad sank. Nach Versuchen von Cartellieri war bei einem Moorbad von 52 Grad die Temperatur nach einer Stunde an der Oberfläche 31 Grad, in der Mitte und unten dagegen noch 52 Grad, während die Temperatur im Wasserbad unter den gleichen Verhältnissen 41 Grad gleichmäßig in allen Flüssigkeitsschichten war. Die schlechte Wärmeleitung ist auch der Grund dafür, daß Moorbäder um einige Grade oberhalb des Indifferenzpunktes ohne irgendwelche Beschwerden vertragen werden können. Diese Eigenschaft der Moorbäder hat schon Cartellieri angeführt. Ein Moorbad von 36—37 Grad C wird als gleichwarm empfunden, wie ein Wasserbad von 34 Grad C (Helmkampff). Kühle Moorbäder werden wärmer empfunden als gleichtemperierte Wasserbäder. Mitbestimmend dürfte hier auch die Wärmekonvektion sein. Unter Wärmekonvektion versteht man jede Art der Bewegung von Masseteilchen, sofern diese Teilchen Träger differenter Temperaturen sind. (H. Schade.) Der schnelle Ausgleich der Wärme beim Umrühren von Flüssigkeiten ist das einfachste Beispiel für die starke Wirkung der Wärmekonvektion. Bei absoluter Ruhe in einer Masse fehlt die Wärmekonvektion. Da im Moorbrei die fein verteilte Torfsubstanz das Wasser als schwerbewegliche Masse fixiert hält, und sich jedem Versuch der Ortsverschiebung in der Masse die sehr erheblichen Kräfte der inneren Reibung entgegenstellen, ist die Wärmekonvektion beim Moorbade im Gegensatz zum Wasserbade gering. Der Körper nimmt im Moorbade nur aus einer sehr dünnen bei Bewegung vielleicht sogar zur Hauptsache anhaftend bleibenden Schicht des Moorbreies die Wärme durch Wärmeleitung in sich auf und die Nachlieferung von Wärme geschieht dann, wenn die Wärmekonvektion praktisch fehlt, wie besonders bei den dickeren und als schonsamer erprobten Moorbädern, nur noch auf dem Wege der Leitung und zwar so gemäßigt, daß sie von den wärmerezipierenden Nerven, selbst im Moorbade von 42 Grad, ganz im Gegensatz zum gleichtemperierten Waserbade, nicht als Schmerz empfunden wird. (H. Schade). Diese Reizlosigkeit, trotz Anwendung sehr hoher Temperaturen, ist therapeutisch von besonderer Bedeutung, weil sie die Voraussetzung zur Erzielung größtmöglichster Tiefendurchwärmung am menschlichen Körper ist. Ein weiterer Faktor ist die starke Adsorptionswirkung des Moorbades. Es ließen sich in Versuchen am Moor sehr starke Adsorptionswirkungen feststellen. (Entfärbung von Farbstofflösungen, Gehaltsverminderung verschiedenster organischer und anorganischer Verbindungen, selbst durch tierische Membranen, wurden beobachtet). (Schade und Kähler). Ähnliche Ergebnisse konnten auch an der lebenden menschlischen Haut erhalten werden. Die Bedeutung des Adsorptionsvorganges dürfte hier darin bestehen, daß einerseits die Konzentration der Körpersekrete in dem

umgebenden Bademedium stets sehr niedrig oder praktisch gleich Null gehalten wird und andererseits, durch die charakteristischen Wärmeeigenschaften des Moores und die hierdurch bedingte starke Durchblutung der Haut im Körperinnern für eine relative Konzentrationserhöhung, d. h. für einen erhöhten Abtransport sezernierter Stoffe gesorgt wird. (Souci). Durch die Vergrößerung des Konzentrationsgefälles für den sezernierten Stoff ist eine Beschleunigung der Sekretion der Drüsenzellen, insbesondere der Schweißdrüsenzellen zu erwarten. Diese Gruppe von Wirkungen ist primär weniger von der chemischen Zusammensetzung, als vom physikalisch-chemischen Aufbau des Substrates abhängig. So sind insbesondere die zuletzt besprochenen Adsorptionsverhältnisse ausgesprochene Oberflächenwirkungen und müssen dementsprechend in erster Linie den Kolloiden mit ihrer enormen Oberflächenwirkung zugeschrieben werden. Nun geht aber die Humifizierung ganz gesetzmäßig auch mit Strukturveränderungen einher. Das Ausgangsprodukt der Moorbildung ist ein Material mit pflanzlicher, wohlorganisierter Struktur, welche im Verlauf der Moorbildung allmählich einer Auflösung verfällt. Sie geht in eine amorphe Masse über, in welcher wir bei dem hohen Vertorfungsgrad, weder makrospisch noch mikroskopisch, irgendwelche Anzeichen einer Struktur erkennen können. Das mikroskopische Bild zeigt eine überaus feinkörnige, garnicht mehr in Einzelheiten auflösbare Masse. Und bei der chemischen Charakteristik haben wir bereits die große Neigung der Humusstoffe zur Bildung von Kolloiden und von Massen von feinstem Verteilungsgrad kennengelernt. In diesem Zusammenhang erscheinen also die Humusstoffe zu solchen Wirkungen ganz besonders geeignet. Zwar enthalten ja auch die nativen Pflanzen mehr oder weniger reichlich Kolloide. Doch sind diese hier, soweit sie in freiem, feinverteilten Zustande vorliegen und nicht zu einem großen festen Verbande zusammengeschlossen sind, meist in Zellen eingeschlosen und so der Verbindung mit der Außenwelt entzogen. Die kolloidalen Humussäuren dagegen liegen offen da und können ihre Oberflächenwirkung ungehindert entfalten. So müssen wir denn derartige Oberflächenwirkungen in allererster Linie auf die Humussäuren und Huminstoffe überhaupt beziehen . Und in dieser Beziehung können wir diese als wichtige Träger der Wirksamkeit — wenigstens nach dieser Richtung hin — ansprechen und haben so eine Beziehung zur chemischen Zusammensetzung der Moore vor uns. Aber auch für die anderen physikalischen Wirkungen des Moorbreies ist gerade die feine, homogene, kolloidartige Struktur, die vor allem auf dem hohen Gehalt an Huminsäuren beruht, von großer Bedeutung. Wir brauchen nur an daß Wasserbindungsvermögen zu denken. welches nach Benade für die therapeutischen Eigenschaften, wie für die grobmechanische Eignung zu Badezwecken sehr wertvoll

ist. In letzterer Beziehung stellt ja jegliche Struktur von gröberen Ausmaßen eine ungünstige Eigenschaft dar. So ist ein Moor mit reichlich gröberen, stark verholzten Teilen zu Badezwecken völlig unbrauchbar. Erst durch den Zerfall dieser Struktur in eine amorphe weiche Masse, entsteht ein brauchbares Bademedium. Selbst eine feine Pflanzenstruktur steht der Formbarkeit der Masse im Wege und ein solches Moor wird sich dem Körper niemals so gut anschmiegen, wie die amorphe Huminsäuremasse gut zersetzter Moore. Diese Anschmiegbarkeit wird vor allem bei Packungen eine große Rolle spielen. So zeigen sich denn die therapeutisch wichtigen physikalischen Eigenschaften des Moorbreies in weitem Maße von der chemischen Zusammensetzung, vor allem vom Grade der Humifikation abhängig. Daher gibt uns die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung eines Moores doch gewisse Anhaltspunkte für desen Beurteilung. Natürlich ist die chemische Analyse nicht das allein Ausschlaggebende, sondern sie muß durch die Bestimmung physikalischer Eigenschaften ergänzt werden, um ein vollkommenes Bild zu entwerfen.

Zusammenfassung

Als Gebilde organischer Herkunft werden die Moore chemisch in erster Linie durch ihre organische Zusammensetzung gekennzeichnet. Über diese muß die moderne Mooranalyse Aufschluß geben. Als besonders wichtig wird der Grad der Humifikation angesehen.

An einem Beispiel wird die Analyse der Hauptbestandteile, an zwei weiteren die Humifikation in verschiedenen Tiefen gezeigt. Anschließend wird die Bedeutung der Humuskörper als typische Moorkolloide für die physikalisch-chemische Struktur des Moores und damit für die phyiskalische und physikalisch-chemischen Wirkungen erörtert.

Literatur

Baumann und Gully: Untersuchungen über die Humussäuren. Mittlg. d. kgl. bayr. Moorkulturanstalt, H. 3. und 4.

Benade: Die Nomenklatur der Heilsedimente und Heilerden. Sonderdr. a. d. Balneol. 4. Jhrg. H. 2, 1937.

Derselbe: Gutachten der Moore von Bad Flinsberg, Landeck und Warmbrunn.

Derselbe: Moore, Schlamme und Erden (Peloide) Verl. Theod. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1938.

Derselbe: Thermophysikalische Untersuchungen nach der Kugelmethode. Der Balneol. 3, 467, 1936.

Ehrenberg und Bahr: Beiträge zum Beweis der Existenz von Humussäuren und zur Erklärung ihrer Wirkungen vom Standpunkt der allgemeinen und theoretischen Chemie. J. f. Landw. Jhrg. 1913, 427, (Berlin, Parey).

Fleischmann: Die Mineralwässer, Moore und Schlamme bei äußerer Anwendung. Handb. d. Balneol. 2. und 3. T. S. 95, 1922.

Helmkampff: Moor und Moorbäder, Theorie und Praxis. Leipzig 1903.

Hintz und Grünhut: Die Mineralwässer, Moore und Mineralschlamme. Handb. d. Balneol. 1. T. S. 377, 1922.

Keilhack: Geologie der Mineralquellen und Thermen, der Mineralmoore und der Mineralschlamme. Handb. d. Balneol. 1. T. 1922.

Derselbe: Geologie, Geschichte und Bedeutung der Torfmoore. Ztschr. f. wissensch. Bäderkunde, 5. Jhrg. H. 3, 1930.

Kobert und Triller: Über die therapeutisch wertvollen Inhaltsbestandteile der Moore. Ztschr. f. Balneol. 9. Jhrg. S. 15, 1916.

Loimann: Kritische Studien über Moor- und Mineralmoorbäder. Verl. Karl Marhold, Halle a. S. 1898, Arch. d. Balneother. u. Hydrother, 2 d H. 1, S. 20.

Lübben: Das thermische Verhalten von Moorbrei und anderen Aufschwemmungen. Balneol. Ztg. Bd. 20, S. 1 und 60, 1909.

Schade: Der gegenwärtige Stand der Untersuchungen über die Heilwirkung der Moore. Veröffentl. d. Zentralstelle f. Balneol. 1—11 N. F. 3, 1926.

Souci: Eigenschaften und therapeutische Wirkung des Moores mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung zu Badezwecken. Der Balneol. 4, 1937.

Derselbe: Die Chemie des Moores. Ferd. Encke-Verl. Stuttgart.

Derselbe: Beitrag zur Frage der Heilwirkung des Moores. Chem. u. physil. Untersuchungen am Dauchauer Moor. Der Balneol. S. 487, 1934.

Stadnikoff: Neuere Torfchemie.

Stockfisch und Benade: Einige Ergebnisse physikalischer und chemischer Mooruntersuchungen. Der Balneol. S. 203, 1935.

Wehefritz: Über das Vorkommen östrogener Wirkstoffe in verschiedenen Mooren. Der Balneol. S. 77, 1935.

Derselbe: Neuere Untersuchungen über das Moor. S. 529, 1934. Der Balneologe.

Zörkendörfer, K.: Mooruntersuchungen. Prag, Verl. Karl Bellermann, 1911.

Zörkendörfer, Walter.: Grundsätzliches über die Wärmewirkung der Moorbäder. Der Balneol. S. 541, 1935.

Derselbe: Untersuchungen über Mineralmoore. I. Mittlg. Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Moores bei der Verwitterung. Der Balneol. S. 128, 1935.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Vogt für die Überlassung des Themas meiner Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen. Herrn Dr. Zörkendörfer bin ich für die tatkräftige Unterstützung bei meiner Arbeit und deren Durchsicht zu ganz besonderem Danke verflichtet. Ferner möchte ich Herrn Dr. Rehorst für die freundliche Unterstützung bei meinen chemischen Versuchen und die Bereitstellung der Mittel seines Institutes bestens danken.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Emil Kopetzki und seiner Ehefrau Martha geb. Warmbrunn, wurde ich am 6. 9. 1911 in Breslau geboren. Nach dreijähriger Volksschulzeit besuchte ich die Bender-Oberrealschule, wo ich 1932 mein Abitur ablegte.

Danach studierte ich 11 Semester Medizin an der Universität zu Breslau. Dezember 1938 legte ich mein Staatsexamen ab. In meinem praktischen Jahr war ich 2 Monate auf der chirurgischen Abteilung des Augusta-Hospitals, dann vier Monate auf der Neurologischen Abteilung des St. Georgenkrankenhauses und zuletzt auf der Inneren Abteilung des Augusta-Hospitals tätig.